

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-302005

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl. C08G 64/30

(21)Application number : 07-112920 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1995 (72)Inventor : TANAKA KENJI

(54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polycarbonate polymer which is useful for molded products for electric and electronic purposes because of its improve flowability in molding without hydrolytic deterioration of heat resistance and the like by transesterification of specific hydroxy compounds of different kinds and a carbonic diester at a specific initial feed ratio.

CONSTITUTION: In the production of this polycarbonate resin, the transesterification reaction between (A) an aromatic dihydroxy compound such as a bisphenol, (B) an aliphatic dihydric alcohol, for example, 1,4-butanediol, and (C) a carbonic diester such as diphenyl carbonate is carried out by using them in initial feeds satisfying the following formula: $C/(A+B) > 1$ in moles, preferably satisfying the formula: $0.001 \leq B/A \leq 0.30$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 0 2 0 0 5

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 19 日

(51) Int. Cl.⁶
C08G 64/30

識別記号
NPU

庁内整理番号

F I
C08G 64/30

NPU

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 1 2 9 2 0

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 1 1 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 6 4 6

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 田中 謙次

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興
産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エステル交換法によりポリカーボートを製造する場合において、加水分解に基づく耐熱性等の低下を招くことなく、又流動性、成形性の向上したポリカーボートを得ること。

【構成】 (A) 芳香族ジヒドロキシ化合物及び (B) 脂肪族多価アルコールと (C) 炭酸ジエステルとをエステル交換反応させてポリカーボネートを製造する方法において、(A)、(B) 及び (C) の各成分の仕込み量のモル比の間に、

$$(C) / [(A) + (B)] > 1$$

なる関係を満たせること。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 芳香族ジヒドロキシ化合物及び

(B) 脂肪族多価アルコールと (C) 炭酸ジエステルとをエステル交換反応させてポリカーボネートを製造する方法において、(A)、(B) 及び (C) の各成分の仕込み量のモル比の間に、

$$(C) / [(A) + (B)] > 1$$

なる関係を有することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項 2】 (A) 及び (B) の各成分の仕込み量のモル比の間に、

$$(B) / (A) = 0.1 \sim 30\%$$

なる関係を有する請求項 1 記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 3】 (A) 芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノール類である請求項 1 又は 2 記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 4】 (B) 脂肪族多価アルコールが脂肪族 2 価アルコールである請求項 1 又は 2 記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 5】 脂肪族 2 価アルコールが、1, 4-ブタンジオールである請求項 4 記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 6】 (C) 炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである請求項 1 記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高流動性のポリカーボネートの製造方法に関する。より詳細には、エステル交換反応を利用して流動性の高い、しかも未反応ヒドロキシ基が 50 モル% 以下のポリカーボネートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは、透明性、耐熱性の他耐衝撃性にも優れ、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、電気、電子、自動車、光学部品等の分野、その他の工業材料分野で広く使用されている。現在、ポリカーボネートの主要な製造方法としては、大きく分けて 2 種類の方法が知られており、その一は芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（通常、界面重縮合法と呼ばれる）であり、他は芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジフェニルとを熔融状態でエステル交換させる方法（通常、熔融重合法又はエステル交換法と呼ばれる）であり、製造方法上の差は勿論、得られた重合体の諸物性にも差があることも知られ、各種条件、重合体の使用目的に合わせて上記製造方法は使い分けられている。

【0003】上記界面重縮合法は有毒なホスゲンを使用しなければならないこと、副生する含塩素化合物（塩化

水素、塩化ナトリウム等）による装置腐食対策が必要であること、重合体の物性に悪影響を及ぼす不純物（水酸化ナトリウム等）の分離が困難であることなど、問題点が多い。これに対し、エステル交換法（熔融重合法）は上記界面重縮合法の場合に比較して、現状では安価な製造方法といわれているものの、重合時の熔融粘度が高いために、通常は 280℃～310℃という高温で重合反応が行われる。又、生成ポリカーボネートの成形温度も高いという問題が有る他、他のポリマー同様に高温下の熔融時間が長いほど、成形品の透明性や色調が低下するなど成形品に及ぼす影響も大きい。

【0004】このような熔融粘度の低下、成形性の向上が図られたポリカーボネートの製造方法の一例が特開昭 63-92642 号公報に開示されている。ここに記載の方法は、ポリカーボネート原料であるいわゆる多価ヒドロキシ化合物としてビスフェノール 100 モル%と脂肪族多価アルコール 1～10 モル%を併用し、これにジアリールカーボネートを加えている（添加量の限定記載はないが、実施例では 100 モル%）。しかし、ここに開示の方法によれば、ビスフェノールとジアリールカーボネートの使用モル比は 1 であり、脂肪族多価アルコールの併用を考えると、多価ヒドロキシ化合物のモル数は、ジアリールカーボネートのモル数よりも大であり、完全にエステル交換反応が行われたとしても未反応のヒドロキシ基が残ることになる。この未反応のヒドロキシ基の残留は、ポリカーボネートの耐加水分解性を低下させ、引いては熱安定性を低下させ、好ましくない。なお、上記公知文献には、この未反応のヒドロキシ基を考慮してジアリールカーボネートの使用量を定める技術思想は開示されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このため、エステル交換法（熔融重合法）によりポリカーボネートを製造する場合において、加水分解に基づく耐熱性等の低下を招くことなく、又流動性、成形性の向上したポリカーボネートが得られる方法の出現が望まれてきた。従って、本発明の課題は、エステル交換法（熔融重合法）によりポリカーボネートを製造する場合における、上記要求が満たされた製造方法を完成することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討の結果、エステル交換法によりポリカーボネートを製造する場合において、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族多価アルコールを併用し、しかも炭酸ジエステルとの使用量を所定値以上に多く使用することにより、ポリカーボネートの末端における水酸基末端が 50% 以下になり、流動性及び耐加水分解性が向上することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

【0007】（第 1）(A) 芳香族ジヒドロキシ化合物

及び (B) 脂肪族多価アルコールと (C) 炭酸ジエステルとをエステル交換反応させてポリカーボネートを製造する方法において、(A)、(B) 及び (C) の各成分の仕込み量のモル比の間に、

$$(C) / [(A) + (B)] > 1$$

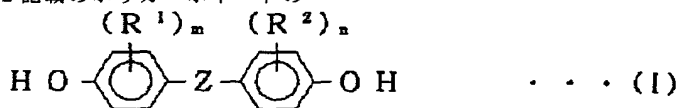
なる関係を有することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

(第 2) (A) 及び (B) の各成分の仕込み量のモル比の間に、

$$(B) / (A) = 0.1 \sim 30\%$$

なる関係を有する上記第 1 記載のポリカーボネートの製造方法。

(第 3) (A) 芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノール類である上記第 1 又は 2 記載のポリカーボネートの



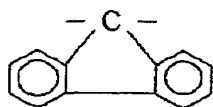
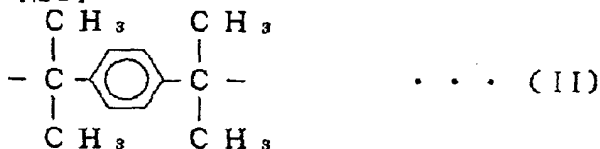
【0010】で表される化合物を挙げることができる。上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -ブ

20
30
40

ロピル基、イソブピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などを示す。 R^1 及び R^2 はたがいに同一であっても異なっているてもよい。また R^1 が複数ある場合は複数の R^1 は同一でも異なっているてもよく、 R^1 が複数ある場合は複数の R^1 は同一でも異なっているてもよい。 m 及び n は、それぞれ 0 ~ 4 の整数である。 Z は単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、又は $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合、式 (II) 若しくは (III)

【0011】

【化 2】



【0012】で示される結合を示す。炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレ

製造方法。

(第 4) (B) 脂肪族多価アルコールが脂肪族 2 価アルコールである上記第 1 又は 2 記載のポリカーボネートの製造方法。

(第 5) 脂肪族 2 価アルコールが、1, 4-ブタンジオールである上記第 4 記載のポリカーボネートの製造方法。

(第 6) (C) 炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである上記第 1 記載のポリカーボネートの製造方法。

【0008】本発明において使用される (A) 成分の芳香族ジヒドロキシ化合物の一つとしては、一般式 (I)

【0009】

【化 1】

ン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソブピリデン基などが挙げられ、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基としては、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシル基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基などが挙げられる。

【0013】上記一般式 (I) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えばビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン；ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン；ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン；ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) メタン；1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン；1, 1-ビス (2- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン；1-フェニル-1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン；2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノール A)；2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；1, 1-ビス (2- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン；2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン；

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 1, 1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン; 1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン; 1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン; 1, 1-ビス(2-*t*-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン; 1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘプタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 1, 1-(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテルなどのビス(ヒドロキシアリール)エーテル類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド; ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビス(ヒドロキ

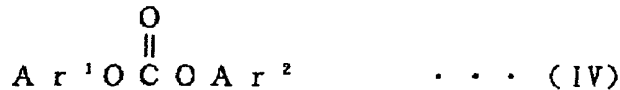
シアリール)スルホン類、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル; 4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル; 3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルなどのジヒドロキシビフェニル類などが挙げられる。これらのうち、ビスフェノールAが、得られるポリカーボネートの品質のバランスのよい点の他、それ自体安価であるので最も好ましい。

【0014】上記一般式(I)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシベンゼン類、ハロゲン及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などがある。例えば、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-*t*-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テトラフルオロレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テトラプロモレゾルシン; カテコール、ハイドロキノン、3-メチルハイドロキノン、3-エチルハイドロキノン、3-プロピルハイドロキノン、3-ブチルハイドロキノン、3-*t*-ブチルハイドロキノン、3-フェニルハイドロキノン、3-クミルハイドロキノン; 2, 5-ジクロロハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノン; 2, 3, 4, 6-テトラ-*t*-ブチルハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラフルオロハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラプロモハイドロキノンなどが挙げられる。

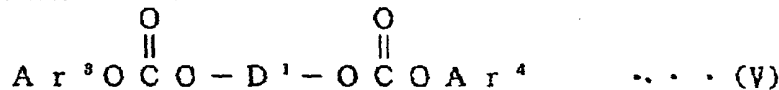
【0015】また、(B)成分の脂肪族多価アルコールとしては、各種のものがある。例えば、ブタン-1, 4-ジオール; 1, 2-プロパンジオール; 1, 3-ブタンジオール; 1, 5-ペンタンジオール; 1, 5-ヘキサジオール; ヘキサン-1, 6-ジオール; 2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール; エチレングリコール; ジエチレングリコール; トリエチレングリコール; テトラエチレングリコール; オクタエチレングリコール; ジプロピレングリコール; N, N-メチルジエタノールアミン; シクロヘキサン-1, 3-ジオール; シクロヘキサン-1, 4-ジオール; 1, 4-ジメチロールシクロヘキサン; p-キシリレングリコール; 2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン及び二価アルコール又はフェノールのエトキシ化またはプロボキシ化生成物、例えばビス-オキシエチル-ビスフェノールA; ビス-オキシエチル-テトラクロロビスフェノールA又はビス-オキシエチル-テトラクロロヒドロキノンなどが挙げられる。

【0016】(B)成分の使用は、ポリカーボネートの流動性を向上させる点で有効であるが、(B)成分の上記脂肪族多価ヒドロキシ化合物としては、二価アルコールが最も好ましく、中でも1, 4-ブタンジオールが、

得られるポリカーボネートの流動性及び熱的性質の点で特に好ましい。二価アルコールが最も好ましい理由は、カーボネート基を介してポリヒドロキシ化合物である芳香族ジヒドロキシ化合物と二価アルコールがランダム的に、またはブロック的に共重合し、何れかのヒドロキシ基末端が、炭酸ジエステルに由来するフェノキシ基等で封鎖されるからである。三価以上のヒドロキシ化合物、例えばグリセリンの場合は、その使用量が少量の場合は本願発明の目的である流動性向上の効果を発揮し得るが、使用量が増大するに従い、架橋反応の進行もあつて、前記とは逆に流動性が低下する傾向にあるからであ



【0019】(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。) で表される化合物、又は一般式 (V)



【0021】(式中、 Ar^1 及び Ar^4 はそれぞれアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、 D^1 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。) で表される化合物を挙げ



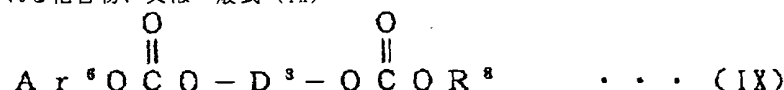
【0023】(式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよ



【0025】(式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、 D^2 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2



【0027】(式中、 Ar^5 はアリール基、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示す。) で表される化合物、又は一般式 (IX)



【0029】(式中、 Ar^6 はアリール基、 R^8 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基、 D^3 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。) で表される化合物である。

る。なお、(B)成分の上記脂肪族多価ヒドロキシ化合物は、その一種又は二種以上適宜選択して用いることもできる。

【0017】一方、本発明において、(C)成分として用いられる炭酸ジエステルは、各種のものがある。例えば、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物又は炭酸アルキルアリール化合物を挙げることができる。この炭酸ジアリール化合物は、一般式 (IV)

【0018】

【化3】

【0020】

【化4】

ることができる。また、炭酸ジアルキル化合物は、一般式 (VI)

【0022】

【化5】

い。) で表される化合物、又は一般式 (VII)

【0024】

【化6】

個を除いた残基を示す。) で表される化合物である。そして、炭酸アルキルアリール化合物は、一般式 (VIII)

【0026】

【化7】

【0028】

【化8】

【0030】ここで、炭酸ジアリール化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフ

エニル) カルボネート、ビスフェノールAビスフェニルカルボネートなどが挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカルボネート、ジメチルカルボネート、ジブチルカルボネート、ジシクロヘキシルカルボネート、ビスフェノールAビスメチルカルボネートなどが挙げられる。そして、炭酸アルキルアリール化合物としては、例えば、メチルフェニルカルボネート、エチルフェニルカルボネート、ブチルフェニルカルボネート、シクロヘキシルフェニルカルボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカルボネートなどが挙げられる。本発明において、(C) 成分の炭酸ジエステルとしては、上記の化合物一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これらの中では、ジフェニルカルボネートが高い反応性の点の他、それ自体が安価である点で好ましく用いられる。

【0031】前記多価アルコールの添加量については特に限定されるものではないが、多価アルコールの添加はポリカーボネートの流動性を向上させる効果があり、過多にすぎるとポリカーボネートの本来の特徴である剛性を低下せしめるので、好ましくない。又、過少では、高流動化の効果を発揮しない。従って、反応系への仕込み量の比(B)/(A)がモル比で0.1~30%程度が好適である。

【0032】本発明の効果を発揮させるためには、前記(C)成分の添加量が重要であり、

$$(C) / [(A) + (B)] > 1$$

(ただし、反応系への仕込み量の比であり、単位はモル比である。)を満たすことが必要である。この仕込み比が1又はそれに満たない場合は、生成ポリマーの末端基に、ヒドロキシ基が50モル%を超えて多量に残り、耐加水分解性、耐熱性が低下し、好ましくない。上記のごとく1よりも大であれば、化学量論的には、エステル交換が完全に行われて、ポリマーの末端基にヒドロキシ基は存在しないはずである((B)成分が脂肪族2価アルコールの場合)。しかし、実験的には全てを炭酸ジエステルに由来するアルコキシ基、フェノキシ基等で封鎖することは困難であり、ヒドロキシ基残存率は50モル%未満となる。それにも関わらず、耐加水分解性、耐熱性は問題はなく、しかも高流動性のポリカーボネートが得られる。

【0033】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明の範囲はこの実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0034】実施例1

内容積100ミリリットルの、攪拌機付きニッケル鋼製オートクレープに、ビスフェノールA(BPA)22.8g(0.10モル)と1,4-ブタンジオール0.36g(0.004モル)及びジフェニルカルボネート23.5g(0.110モル)を投入した。ここに触媒として、テ

トラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.5×10^{-4} モル/BPA1モル、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート 1×10^{-5} モル/BPA1モルを添加して、窒素置換を5回行った。混合液を180℃に加熱し、アルゴン雰囲気下で30分間反応させた。次いで、210℃に昇温して、次第に真空度を100mmHgまで上げて30分間反応させ、さらに240℃に昇温し、徐々に真空度を10mmHgまで上げて30分間反応させた。次いで270℃に昇温し、真空度を2mmHgに上げ、30分間反応させたのち、真空度を0.3mmHgで30分間反応させ、反応を終了させた。次に、オートクレープ内の粘稠で透明な縮合物の粘度平均分子量を求めるとともに、該縮合物のメルトインデックス及び耐スチーム性の評価をした。粘度平均分子量Mvは、20℃の塩化メチレン中での極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式より算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.71}$$

末端分率は、 $^1\text{H-NMR}$ のピークのH積算値より、以下の式で算出した。

$$20 \quad \text{水酸基末端/フェニル末端} = I_{\text{水酸基末端}} / I_{\text{フェニル末端}}$$

メルトインデックス(MI)は、230℃、荷重2.01Kgで1mmφ×10mmLのノズルからの押出速度を測定した(g/10分)。耐加水分解性は、縮合物をプレス成形し、厚さ1mm、直径10mmのプレートを作成し、これを121℃のスチームに48時間暴露し、外観及び粘度平均分子量の低下(ΔMv)により評価した。結果を第1表に示す。

【0035】実施例2

実施例1において、1,4-ブタンジオールに代えて、シクロヘキサジメタノール0.58g(0.04モル)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。結果は第1表に示す。

【0036】比較例1

実施例1におけるジフェニルカルボネートの23.5g(0.110モル)に代えて、21.8g(0.102モル)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。結果は第1表に示す。

【0037】比較例2

ビスフェノールAを22.8g(1.0モル)、ジフェニルカルボネート21.8g(1.02モル)、1,4-ブタンジオール3.6g(0.04モル)を1リットル型反応器に仕込み、窒素置換後、180℃で溶解した。エステル交換反応触媒として炭酸リチウム0.00001モル添加し、約5時間かけて温度を280℃まで徐々に上げ、真空度も常圧から1mmHgまで徐々に上げながらエステル交換反応を行い、連続的に副生フェノールを留去した。その後、真空を破り、窒素バージの常圧下でポリマーを得た。結果は第1表に示す。

【0038】

【表1】

第 1 表

		(B)	仕込量比(モル/モル)		粘度 平均 分子量 (M_v)	末端 分率 -OH/ -Ph (比)	M I g/10 min	耐加水 分解性 ΔM_v
		化合物名	$\frac{(B)}{(A)}$	$\frac{(C)}{(A)+(B)}$				
実 施 例	1	1,4-ブタンジオール	0.04	1.05	18,600	0.25	12.6	1,300
	2	ジロキシジブタンジオール	0.04	1.05	16,800	0.23	16.0	1,600
比 較 例	1	1,4-ブタンジオール	0.04	0.98	18,300	0.75	12.1	3,200
	2	1,4-ブタンジオール	0.04	0.98	16,300	0.85	12.7	5,800

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族多価アルコールとの合計モル数よりも炭酸ジエステルのモル数を大にすることにより、又この場合において、好ましくは芳香族

ジヒドロキシ化合物に対し、脂肪族多価アルコールをモル比で0.1～30%とすることにより、フェニル末端に対する水酸基末端のモル比を極度に低下させることができるため、ポリマーの耐加水分解性を向上することができた。更には、粘度平均分子量は従来と同じ場合でも、高流動性を有するポリマーを得ることに成功した。